

CURABLE COMPOSITION**Publication number:** JP5065403**Publication date:** 1993-03-19**Inventor:** FUJITA MASAYUKI; HONMA MICHIIHIDE;
WAKABAYASHI HIROSHI**Applicant:** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND**Classification:****- international:** C08K5/00; C08G65/336; C08K3/26; C08K7/00;
C08K13/02; C08L71/02; C08K5/00; C08G65/00;
C08K3/00; C08K7/00; C08K13/00; C08L71/00; (IPC1-
7): C08K5/00; C08K7/00; C08L71/02**- European:** C08G65/336; C08K3/26; C08L71/02**Application number:** JP19910228907 19910909**Priority number(s):** JP19910228907 19910909**Also published as:**

EP0531972 (A1)

EP0531972 (B1)

Report a data error here**Abstract of JP5065403**

PURPOSE: To obtain a curable composition capable of eliminating various defects caused by a plasticizer. **CONSTITUTION:** (A) 100 pts.wt. oxypropylene polymer comprising a main chain of polymer having a repeating unit shown by the formula, containing one or more reactive silicon groups, ≤ 1.6 , preferably ≤ 1.4 Mw/Mn and $\geq 6,000$, preferably 7,000-30,000 number-average molecular weight is blended with (B) 1-200 pts.wt. one or more fillers (e.g. fumed silica or calcium carbonate) having $\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$, preferably $5 \text{ m}^2/\text{g}$ BET specific surface area and (C) 0.1-20 pts.wt. curing catalyst (e.g. tetrabutyl titanate).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-65403

(43)公開日 平成5年(1993)3月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 71/02	L Q D	9167-4 J		
C 0 8 K 5/00		7167-4 J		
7/00		7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平3-228907	(71)出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22)出願日	平成3年(1991)9月9日	(72)発明者	藤田 雅幸 高砂市高砂町沖浜町2番63号
		(72)発明者	本間 道英 高砂市高砂町沖浜町2番63号
		(72)発明者	若林 宏 神戸市垂水区舞子台2丁目8番B102
		(74)代理人	弁理士 蔦田 璋子 (外2名)

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】

【目的】 可塑剤に基づく種々の欠点を解消し得るような硬化性組成物を提供すること。

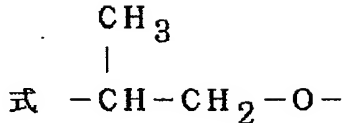
【構成】 反応性ケイ素基を少なくとも1個有するオキシプロピレン重合体であって、Mw/Mnが1.6以下で数平均分子量が6,000以上であるオキシプロピレン重合体(A)と、充填剤(B)と、硬化触媒(C)とを含有する硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 重合主鎖が

【化1】



で示される繰り返し単位を含有し、反応性ケイ素基を少
 なくとも1個有するオキシプロピレン重合体であって、
 Mw/Mnが1.6以下で数平均分子量が6,000以
 上であるオキシプロピレン重合体、

(B) 充填剤、及び

(C) 硬化触媒

を含有し、実質的に可塑剤を含有しないことを特徴とす
 る硬化性組成物。

【請求項2】前記(B)の充填剤として、BET比表面
 積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下である充填剤を少なくとも1種含
 有することを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成
 物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、反応性ケイ素基（水酸
 基および／または加水分解性基の結合したケイ素原子を
 含むケイ素原子含有基であって、シロキサン結合を形成
 することにより架橋し得る基）を有するオキシプロピレ
 ン重合体を含有する硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】反応性ケ
 イ素基を有するオキシアルキレン系重合体は、特開昭5
 2-73998号公報などに開示されており、その代表的
 な例は、

一般式

X'' 、 $\text{Si} \sim \sim \sim$ （オキシプロピレン重合体） $\sim \sim \sim \text{Si} \text{X}''$ 、

【式中、 X'' はメトキシ基などの加水分解性基】で表わ
 される重合体である。

【0003】反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン
 系重合体は、室温硬化性シリコンゴムのように室温で空
 気中の湿気などの作用で重合体間にシロキサン結合（ $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ）を形成することによって硬化し、ゴム状
 硬化物を与える。この硬化物は優れた伸び特性、強度、
 接着性等を有するため、シーラント、接着剤などの用途
 に使用されている。

【0004】この重合体は、コストダウンの目的などの
 ため、充填剤と混合した組成物の形態で用いられること
 がある。

【0005】しかし、充填剤の添加により本質的に粘度
 が上昇するため、通常加工し得る粘度に低下させるため

に、可塑剤を併用するのが技術的に必須であった。

【0006】しかし、可塑剤の使用は、可塑剤の揮散、
 移行に起因する種々の問題点を有している。

【0007】例えば、接触する基材への移行による軟
 化、クラックの発生、組成物上に塗装された場合の塗料
 の軟化、粘着性にもとづく汚染の発生、その他経時的な
 接着性、柔軟性の低下などの問題点が挙げられる。

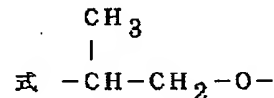
【0008】本発明者らは、反応性ケイ素基を有するオ
 キシプロピレン重合体を用いた硬化性組成物を検討した
 結果、分子量分布の狭いオキシプロピレン重合体と、充
 填剤と、硬化触媒とを含有する硬化性組成物が、実質的
 に可塑剤を含有しなくても優れた作業性（粘性特性）を
 有し、可塑剤に基づく種々の欠点を解消できることを見
 出し、本発明に至った。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の硬化性組成物
 は、(A) 重合主鎖が

【0010】

【化2】



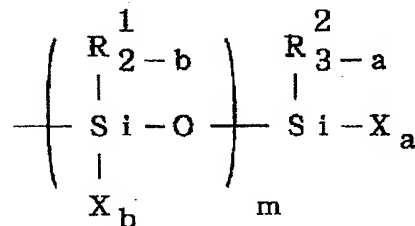
【0011】で示される繰り返し単位を含有し、反応性
 ケイ素基を少なくとも1個有するオキシプロピレン重合
 体であって、Mw/Mnが1.6以下で数平均分子量が
 6,000以上であるオキシプロピレン重合体、(B)
 充填剤、及び(C)硬化触媒を含有し、実質的に可塑剤
 を含有しないものである。

【0012】前記(B)の充填剤として、BET比表面
 積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下である充填剤を少なくとも1種類
 以上含有することが好適である。

【0013】本発明に使用される(A)成分のオキシ
 プロピレン重合体に含有されている反応性ケイ素基は特に
 限定されるものではないが、代表的なものを示すと、例
 えば、下記一般式【化3】で表わされる基が挙げられ
 る。

【0014】

【化3】



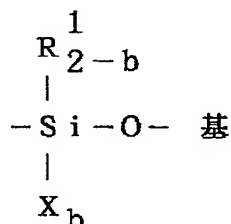
【0015】【式中、 R^1 および R^2 は、いずれも炭素
 数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール
 基、炭素数7~20のアラルキル基または (R^*) 、 Si
 $\text{iO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^1

3

または R^2 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで R^1 は炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、3個の R^1 は同一であってもよく、異なってもよい。 X は水酸基または加水分解性基を示し、 X が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0、1、2または3を、 b は0、1または2をそれぞれ示す。また、 m 個の

【0016】

【化4】



【0017】における b は異なってもよい。 m は0~19の整数を示す。但し、 $a + \sum b \geq 1$ を満足するものとする。]

上記 X で示される加水分解性基は特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよい。具体的には、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基が好ましいが、加水分解性が穏やかで取扱いやすいという観点からメトキシ基等のアルコキシ基が特に好ましい。

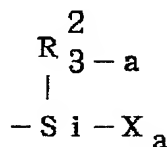
【0018】この加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1~3個結合することができ、 $(a + \sum b)$ は1~5であるのが好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上存在する場合には、それらは同一であってもよく、異なってもよい。

【0019】反応性ケイ素基中に、ケイ素原子は1個であってもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合等によりケイ素原子の連結された反応性ケイ素基の場合には、20個程度であってもよい。

【0020】なお、下記一般式【化5】で表わされる反応性ケイ素基が、入手容易の点からは好ましい。

【0021】

【化5】



【0022】(式中、 R^2 、 X 、 a は前記と同じ。)

4

また、上記一般式【化3】における R^1 および R^2 の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基、 R^1 がメチル基やフェニル基などである(R^1)、 $Si-O-$ で示されるトリオルガノシロキシ基等が挙げられる。 R^1 、 R^2 、 R^1 としてはメチル基が特に好ましい。

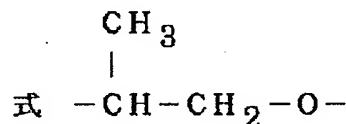
【0023】反応性ケイ素基はオキシプロピレン重合体1分子中に少なくとも1個、好ましくは1、1~5個存在するのがよい。重合体1分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム状弾性挙動を発現しにくくなる。

【0024】反応性ケイ素基はオキシプロピレン重合体分子鎖の末端に存在してもよく、内部に存在してもよい。反応性ケイ素基が分子鎖の末端に存在すると、最終的に形成される硬化物に含まれるオキシプロピレン重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物が得られやすくなる。

【0025】本発明に使用される(A)成分における重合主鎖を構成するオキシプロピレン重合体は、

【0026】

【化6】



【0027】で示される繰り返し単位を含有するものである。これらオキシプロピレン重合体は、直鎖状であっても分枝状であってもよく、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、他の単量体単位等が含まれていてもよいが、【化6】に表される単量体単位が重合体中に50重量%以上、好ましくは80重量%以上存在することが好ましい。

【0028】本発明の(A)成分として用いる、 M_w/M_n が1.6以下であり、かつ数平均分子量が6,000以上である反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体は、オキシプロピレン重合体に反応性ケイ素基を導入することによって得るのが好ましい。

【0029】そのために用いる官能基を有するオキシプロピレン重合体は、対応するプロピレンオキシドの開環重合により得ることができる。プロピレンオキシドの重合方法としては、

(a) NaOH、KOHあるいはソジウムアルコキシド、カリウムアルコキシド等のアルカリ触媒を用いる方法

(b) アルミニウムボルフィリン錯体、複合金属、シアン化物錯体などの金属触媒を用いる方法などが挙げられる。さらに、オキシプロピレン重合体は、

50

(c) 一旦重合により得られたオキシプロピレン重合体を、オキシプロピレン重合体の末端基と反応し得る2以上の官能基を有する化合物と反応させる方法によっても得ることができる。

【0030】これらの方法の中で、(a)による方法では分子量の大きいオキシプロピレン重合体を得られず、さらに(c)の方法で得た分子量が大きいオキシプロピレン重合体は分子量分布が広がる傾向が見られるために不利となり、(b)による方法が有利となる。

【0031】なお、反応性ケイ素基を導入すると分子量分布は導入前の重合体に比較し広がる傾向にあるので、導入前の重合体の分子量分布はできるだけ狭いことが好ましい。

【0032】反応性ケイ素基の導入は公知の方法で行なえばよい。すなわち、例えば、以下の方法が挙げられる。

【0033】(1) 末端に水酸基等の官能基を有するオキシプロピレン重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基及び不飽和基を有する有機化合物を反応させ、次いで、得られた反応生成物に加水分解性基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する。

【0034】(2) 末端に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基等の官能基(以下、Y官能基という)を有するオキシプロピレン重合体に、このY官能基に対して反応性を示す官能基(以下、Y'官能基という)及び反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

【0035】このY'官能基を有するケイ素化合物としては、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのようなアミノ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどのようなメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのようなエポキシシラン類；ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどのようなビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロロプロピルトリメトキシシランなどのような塩素原子含有シラン類； γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランなどのようなイソシアネート含有シラン類；メチルジエトキシシラン、トリメトキシシラン、メチルジエトキシシランなどのようなヒドロシラン類などが具体的に例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0036】以上の方法のなかで、(1)の方法、または(2)のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応さ

せる方法、が合成の容易さから好ましい。

【0037】(A)成分の反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体の数平均分子量(Mn)としては、6,000以上のものが有効に使用され得るが、好ましくは6,000~60,000、より好ましくは7,000~30,000の数平均分子量を有するものが好ましい。

【0038】さらに、前記反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体においては、重量平均分子量と数平均分子量との比(Mw/Mn)は1.6以下であり、極めて分子量分布が狭い(単分散性が大きい)。Mw/Mnの値は好ましくは1.5以下であり、さらに好ましくは1.4以下である。なお、分子量分布は、各種の方法で測定可能であるが、通常ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)法での測定が一般的である。

【0039】このように、本発明で使用するオキシプロピレン重合体は、数平均分子量が大きいにもかかわらず、分子量分布が狭いので、これを含有する組成物は良好な粘性挙動を示し、実質的に可塑剤を含有しなくても加工性、作業性に優れたものとなり、可塑剤に基づく欠点を示さない。

【0040】本発明の(B)成分として用いる充填剤としては、特定の充填剤には限定されない。その具体例としては、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華および水添ヒマシ油、PVC、ポリオレフィンのような有機フィラーなどの如き充填剤；石棉、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤、シラスバルン、ガラスバルン、サランバルン、フェノールバルン等の無機質バルン、有機質バルンが例示される。

【0041】充填剤は、1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。また、充填剤は、前述したように特定の充填剤に限定されるものではなく、組成物の期待特性にあわせて選択すればよいが、一般的には、BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の充填剤を少なくとも1種使用することが力学特性の向上や、粘性の面で望ましい。

【0042】以上の観点と、価格、入手の容易さから、炭酸カルシウム、塩化ビニル(ペースト)レジン等の有機フィラー、中空フィラーが好ましい。

【0043】充填剤は、反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体100重量部(以下、単に「部」という)に対して1~200部、特には5~200部用いることが好ましい。また、前述したように、BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の充填剤を少なくとも1種使用することが好ましく、充填剤を併用する場合には、全充填剤中に、BET比表面積 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の充填剤が10重

量%以上存在することがより好ましい。なお、BET比表面積とは、BET法により算出された表面積である。

【0044】本発明の(C)成分として用いる硬化触媒は、特に限定されるものではなく、その具体例としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネートなどのチタン酸エステル類；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズなどのスズカルボン酸塩類；ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物；ジブチルスズジアセチルアセトナート；アルミニウムトリシアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナートなどのキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノ)メチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5. 4. 0)ウンデセン-7 (DBU)などのアミン系化合物、あるいはこれらアミン系化合物のカルボン酸などとの塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノ基を有するシランカップリング剤；などのシランノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒などの公知のシランノール縮合触媒等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0045】これらの硬化触媒の使用量は、反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体100部に対して0.1~20部程度が好ましく、1~10部程度が更に好ましい。反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体に対して硬化触媒の使用量が少なすぎると、硬化速度が遅くなり、また硬化反応が十分に進行しにくくなるので、好ましくない。一方、反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体に対して硬化触媒の使用量が多すぎると、硬化時に局部的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られにくくなるので好ましくない。

【0046】本発明の硬化性組成物を使用するに際しては、更に、必要に応じて、接着性改良剤、物性調整剤、保存安定性改良剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、アミン系ラジ

カル連鎖禁止剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、発泡剤などの各種添加剤を適宜添加することが可能である。

【0047】本発明の硬化性組成物の調整法には特に限定はなく、例えば上記した成分を配合し、ミキサーやロールやニーダーなどを用いて常温または加熱下で混練したり、適した溶剤を少量使用して成分を溶解させ、混合したりするなどの通常の方法が採用され得る。また、これら成分を適当に組合わせることにより、1液型や2液型の配合物をつくり使用することもできる。

【0048】本発明の硬化性組成物は、大気中に暴露されると水分の作用により、三次元的に網状組織を形成し、ゴム状弾性を有する固体へと硬化する。

【0049】本発明の硬化性組成物は弾性シーラントとして特に有用であり、建造物、船舶、自動車、道路などの密封剤として使用しうる。更に、単独あるいはプライマーの助けをかりてガラス、磁器、木材、金属、樹脂成形物などの如き広範囲の基質に密着しうるので、種々のタイプの密封組成物および接着組成物としても使用可能である。更に、粘着剤、塗料、塗膜防水剤、食品包装材料、注塑ゴム材料、型取り用材料、発泡材料としても有用である。

【0050】

【発明の効果】本発明により、可塑剤に基づく種々の欠点を解消し得る硬化性組成物を提供することができた。

【0051】

【実施例】本発明をより一層明らかにするために、以下に実施例を掲げる。

【0052】合成例1

1. 5リットル耐圧ガラス製反応容器に分子量10,000のポリオキシプロピレントリオール(Mw/Mn=1.2、粘度28ポイズ)401g(0.122当量)を仕込み、窒素雰囲気にした。

【0053】137℃で、滴下漏斗からナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液28.7g(0.149当量)を滴下し、5時間反応させた後、減圧脱揮した。窒素雰囲気下にもどし塩化アリル13.5g(0.177当量)を滴下、1.5時間反応させた後、さらにナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液8.4g(0.0435当量)と塩化アリル4.1g(0.0525当量)を用いてアリル化をおこなった。

【0054】この反応物をヘキサンに溶かしケイ酸アルミニウムで吸着処理した後、ヘキサンを減圧除去すると311gの黄色透明なポリマーが得られた(粘度24ポイズ)。

【0055】このポリマー270g(0.0975当量)を耐圧ガラス製反応容器に仕込み、窒素雰囲気にした。塩化白金酸の触媒溶液($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 25gをイソプロピルアルコール500gに溶かした溶液)0.075mlを添加後、30分攪拌した。ジメ

トキシメチルシラン8.67g(0.0820当量)を滴下漏斗より加え、90℃で4時間反応させた後、脱揮すると260gの黄色透明なポリマーが得られた。

【0056】合成例2

攪拌機付きフラスコに数平均分子量10,000のポリオキシプロピレントリオール(Mw/Mn=1.2、粘度28ポイズ)220g(0.0667当量)とジラウリン酸ジブチルスズ0.02gを仕込み、窒素雰囲気下でγ-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン12.6g(0.0667当量)を室温で滴下した。滴下終了後、75℃で1.5時間反応させた。IRスペクトルを測定し、2280cm⁻¹付近のNCO吸収の消失と1730cm⁻¹付近のC=O吸収の生成を確認した後、反応を終了させた。213gの無色透明のポリマーが得られた。

【0057】比較合成例1

数平均分子量が3,000のポリオキシプロピレングリコール420gと数平均分子量が3,000のポリオキシプロピレントリオール80gとを、窒素置換された耐圧ガラス製反応容器に仕込んだ。水酸化ナトリウム40gを加え、60℃で13時間反応させた後、プロモクロルメタン12.7gを60℃で10時間反応させた。

(得られたポリマーのMw/Mnは2.0であり、粘度*

*は222ポイズであった。)続いて、塩化アリル15gを加え36時間反応をおこなった。反応終了後、減圧にして揮発物質を除去した。

【0058】内容物をビーカーにとり出しヘキサンに溶かした。ケイ酸アルミニウムで吸着処理した後、ヘキサンを減圧除去した。

【0059】このポリマー500gを窒素置換された反応容器に仕込み、塩化白金酸の触媒溶液(H₂PtCl₆・6H₂O 25gをイソプロピルアルコール500gに溶かした溶液)0.03gを添加した後、ジメトキシメチルシラン18gを加えて80℃で4時間反応させた。反応終了後、減圧にして揮発物質を除去すると淡黄色透明なポリマーが550g得られた。

【0060】合成例1、2および比較合成例1で得られたポリマーの粘度をB型粘度計(BMタイプローターNo.4、12rpm)を用いて、23℃で測定した。また、各ポリマーの数平均分子量(Mn)と分子量分布(Mw/Mn)をGPCにより分析した。GPCは、ポリスチレンゲル(東ソー株式会社製)を充填したカラムに留出溶媒としてテトラヒドロフランを用いて、オープン温度40℃で分析した。その結果を[表1]に示す。

【0061】

[表1]

重 合 体	粘 度 (ポイズ)	数平均分子量 (Mn)	分 子 量 分 布 (Mw/Mn)
合成例1	30	1.3×10 ⁴	1.2
合成例2	48	1.3×10 ⁴	1.2
比較合成例1	230	1.2×10 ⁴	2.1

【0062】実施例1～2および比較例1

合成例1、2あるいは比較合成例1で得られたポリマー100部に対して、膠質炭酸カルシウム(白石工業株式会社製 商品名「白艶華CCR」、BET比表面積18m²/g)30部、重質炭酸カルシウム(白石工業株式会社製 商品名「ホワイトンSB」、BET比表面積2.5m²/g)90部、老化防止剤 2部 二酸化チタン(石原産業株式会社製 商品名「R-820」)4部を加え、三本ペイントロールでよく混練した後、ジブチルスズジラウレート3部、アミノシラン(日本ユニカー株式会社製 商品名「A-1120」)2部を加え、均一に混練して硬化性組成物を得た。

【0063】実施例1の組成物(合成例1のポリマーを

用いたもの)、実施例2の組成物(合成例2のポリマーを用いたもの)は、それぞれ比較例1の組成物(比較合成例1のポリマーを用いたもの)と比べて粘度が低く、取扱いが容易であった。

【0064】また、これら組成物を用いて、厚さ2mmのシートを作成した後、23℃、7日間養生し、シート状の硬化物を得た。

【0065】この硬化物の上に、水性アクリルペイント(日本ペイント株式会社製 商品名「水性トップ」)と、溶剤系アルキドペイント(ロックペイント株式会社製 商品名「ハウスペイント」)を塗布し、室外で1カ月放置し、表面の粘着性(可塑剤の塗料への移行性)を指触により評価し、また埃付着性の程度を目視にて評価

した。

【0066】参考例として、可塑剤であるジオクチルフタレート（DOP）を50部使用した以外は実施例、比較例と同じようにしてシート状の硬化物を得、上記と同じような試験を行なった。それぞれの結果を「表2」に記載する。

【0067】作業性は、ヘラによる糸引き、粘度の高さから定性的に表わし、良好なものに◎印を、やや良好なものに○印を、不良なものに×印を付した。*

*【0068】粘着性は、指触法により評価し、粘着性なしのものに◎印を、やや粘着性ありのものに○印を、表面が強い粘着性を示すものに×印を付した。

【0069】埃付着性は、目視により評価し、埃付着なしのものに◎印を、やや埃付着ありのものに○印を、表面が埃で黒くなっているものに×印を付した。

【0070】

【表2】

	重合体 A (部)	可塑剤 (部)	作業性	粘 着 性		埃 付 着	
				水性アクリル	溶剤系アルキド	水性アクリル	溶剤系アルキド
実施例 1	合成例 1 100	0	○	◎	◎	◎	◎
実施例 2	合成例 2 100	0	○	◎	◎	◎	◎
比較例 1	比較合成例 1 100	0	×	◎ ～ ○	◎	○	○
参考例 1	合成例 1 100	50	◎	×	×	×	×
参考例 2	合成例 2 100	50	◎	×	×	×	×
参考例 3	比較合成例 1 100	50	◎	×	×	×	×

【0071】[表2]から明らかなように、分子量分布の広いオキシプロピレン重合体を用いた場合、可塑剤を使用しない限り、高粘度となり、作業性は極端に悪くなる。

【0072】これに対し、分子量分布が狭いオキシプロピレン重合体を用いた場合には、可塑剤を使用しなくて

も低粘度で、良好な作業性を示すことが分かる。

【0073】また、本発明の組成物は可塑剤を含有しないので、可塑剤を使用することによって起こる問題（可塑剤の塗料への移行など）が生じ得ないことも[表2]から明らかである。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-065403

(43)Date of publication of application : 19.03.1993

(51)Int.Cl.

C08L 71/02

C08K 5/00

C08K 7/00

(21)Application number : 03-228907

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

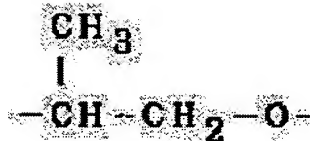
(22)Date of filing : 09.09.1991

(72)Inventor : FUJITA MASAYUKI
HONMA MICHIIHIDE
WAKABAYASHI HIROSHI

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a curable composition capable of eliminating various defects caused by a plasticizer.

CONSTITUTION: (A) 100 pts.wt. oxypropylene polymer comprising a main chain of polymer having a repeating unit shown by the formula, containing one or more reactive silicon groups, ≤ 1.6 , preferably ≤ 1.4 Mw/Mn and $\geq 6,000$, preferably 7,000-30,000 number-average molecular weight is blended with (B) 1-200 pts.wt. one or more fillers (e.g. fumed silica or calcium carbonate) having $\leq 10\text{m}^2/\text{g}$, preferably $5\text{m}^2/\text{g}$ BET specific surface area and (C) 0.1-20 pts.wt. curing catalyst (e.g. tetrabutyl titanate).

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

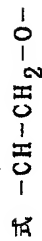
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

(A) A polymerization main chain. [Formula 1]



It is an oxypropylene polymer which comes out, contains the repeating unit shown and has at least one reactive silicon group. A hardenability constituent, wherein a number average molecular weight contains the oxypropylene polymer which is 6,000 or more, the (B) bulking agent, and the (C) curing catalyst or less by 1.6 and Mw/Mn does not contain a plasticizer substantially.

[Claim 2] The hardenability constituent according to claim 1, wherein a BET specific surface area contains at least one sort of bulking agents which are below $10\text{-m}^2/\text{g}$ as a bulking agent of the above (B).

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]At this invention, it is a reactive silicon group (it is a silicon atom content group containing the silicon atom which the hydroxyl group and/or the hydrolytic basis combined, and a siloxane bond is formed).

Therefore, it is related with the hardenability constituent containing the oxypropylene polymer which has a basis which can construct a bridge.

[0002]

[Description of the Prior Art]The oxyalkylene system polymer which has a reactive silicon group is indicated by JP,52-73998,A etc. the typical example -- general formula X³Si--(oxypropylene polymer) -- - SiX³ -- X³ is a polymer expressed with hydrolytic basis], such as a methoxy group, among a formula.

[0003]The oxyalkylene system polymer which has a reactive silicon group is hardened by forming a siloxane bond (Si-O-Si) between polymers in an operation of the humidity in the air, etc. with a room temperature like room-temperature-curing nature silicone rubber, and gives a rubber-like hardened material. Since this hardened material has an outstanding extension characteristic, intensity, an adhesive property, etc., it is used for the use of sealant, adhesives, etc.

[0004]This polymer may be used with the gestalt of the constituent mixed with the bulking agent for the purpose of a cost cut, etc.

[0005]However, in order to make it fall to the viscosity which can usually be processed since viscosity rises intrinsically by addition of a bulking agent, it was technically indispensable to have used a plasticizer together.

[0006]However, use of a plasticizer has vaporization of a plasticizer, and various problems resulting from shift.

[0007]for example, softening of the paint at the time of being painted on softening by the shift to the substrate which contacts, generating of a crack, and a constituent and adhesiveness -- a basis -- problems, such as a fall of generating of *** contamination, other temporal adhesive properties, and pliability, are mentioned.

[0008]As a result of examining the hardenability constituent using the oxypropylene polymer which has a reactive silicon group, this invention persons The narrow oxypropylene polymer of molecular weight distribution, The hardenability constituent containing a bulking agent and a curing catalyst has the workability (viscosity characteristics) which was excellent even if it did not contain a plasticizer substantially, found out that various faults based on a plasticizer were cancelable, and resulted in this invention.

[0009]
[Means for Solving the Problem](A) polymerization main chain a hardenability constituent of this invention,

[0010]



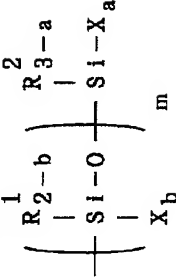
[0011]It is an oxypropylene polymer which comes out, contains the repeating unit shown and has at least one reactive silicon group, A number average molecular weight contains the oxypropylene polymer which is 6,000 or more, the (B) bulking agent, and the (C) curing catalyst or less by 1.6, and Mw/Mn does not contain a plasticizer substantially.

[0012]It is preferred that a BET specific surface area contains at least one or more kinds of bulking agents which are below 10-m²/g as a bulking agent of the above (B).

[0013]Although the reactive silicon group in particular contained in the oxypropylene polymer of the (A) ingredient used for this invention is not limited, if a typical thing is shown, the basis expressed with a following general formula [the-izing 3] will be mentioned, for example.

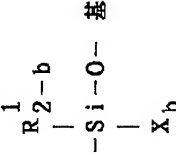
[0014]

[Formula 3]



[0015]R¹ and R² among [type, All An alkyl group of the carbon numbers 1-20, an aryl group of the carbon numbers 6-20, When the Tori ORGANO siloxy group shown by an aralkyl group of the carbon numbers 7-20 or (R¹)₃SiO- is shown and R¹ or two or more R² exist, they may be the same and may differ. R¹ is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20 here, and three R¹ may be the same and may differ. X shows a hydroxyl group or a hydrolytic basis, and when two or more X exists, they may be the same and may differ. As for a, 0, 1, 2, or 3b shows 0, 1, or 2, respectively, m pieces [0016]

[Formula 4]



[0017]b which can be boiled and set may differ. m shows the integer of 0-19. However, a+sigma b>=1 shall be satisfied.]

A hydrolytic basis in particular shown by the above X is not limited, but should just be a conventionally publicly known hydrolytic basis. Specifically, a hydrogen atom, a halogen atom, an alkoxy group, an acyloxy group, a KETOKISHI mate group, an amino group, an amide group, an acid-amide group, an aminoxy group, a sulfinyl group, an alkenyloxy group, etc. are mentioned, for example. Among these, although a hydrogen atom, an alkoxy group, an acyloxy group, a KETOKISHI mate group, an amino group, an amide group, an aminoxy group, a sulfinyl group, and an alkenyloxy group are preferred, especially alkoxy groups, such as a viewpoint of hydrolysis nature being quiet and being easy to deal with it to a methoxy group, are preferred.

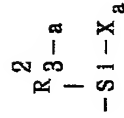
[0018]1-3 of this hydrolytic basis and hydroxyl group can be combined with one silicon atom, and, as for (a+sigmaab), it is preferred that it is 1-5. When a hydrolytic basis and a hydroxyl group exist in [two or more] a reactive silicon group, they may be the same and may differ.

[0019]Although there may be one silicon atom and there may be two or more pieces in a reactive silicon group, in the case of a reactive silicon group with which a silicon atom was connected by siloxane bond etc., there may be about 20 pieces.

[0020]a reactive silicon group expressed with a following general formula [the-izing 5] -- acquisition -- from an easy point, it is desirable.

[0021]

[Formula 5]



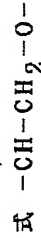
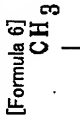
[0022](R², X, and a are the same as the above among a formula.)

As an example of R¹ in the above-mentioned general formula [the-izing 3], and R², For example, cycloalkyl groups, such as alkyl groups, such as a methyl group and an ethyl group, and a cyclohexyl group, Aralkyl groups, such as aryl groups, such as a phenyl group, and benzyl, the Tori ORGANO siloxy group R¹ is indicated to be by ₃SiO- which is a methyl group, a phenyl group, etc. (R¹), etc. are mentioned. Especially as R¹, R², and R³, a methyl group is preferred.

[0023]A reactive silicon group is good for 1.1-5 pieces to exist preferably in [at least one] one molecule of oxypropylene polymers. If the number of the reactive silicon groups contained in one molecule of polymers will be less than one piece, hardenability will become insufficient and will become difficult to reveal a good rubber-like elasticity action.

[0024]A reactive silicon group may exist in the end of an oxypropylene polymer chain, and may exist in an inside. Since the effective network chain density of the oxypropylene polymer component contained in the hardened material formed eventually will increase if a reactive silicon group exists in the end of a chain, the rubber-like hardened material in which a low elastic modulus is shown becomes easy to be obtained by high intensity and high elongation.

[0025]An oxypropylene polymer which constitutes a polymerization main chain in the (A) ingredient used for this invention, [0026]



[0027]It comes out and the repeating unit shown is contained. These oxypropylene polymer may be straight chain shape, may be a letter of branching, or may be these mixtures. Although other monomeric units may be included, it is preferred that 80 % of the weight or more of monomeric units expressed to [the-izing 6] exist preferably 50% of the weight or more in a polymer.

[0028]As for the reactive silicon group content oxypropylene polymer which is used as a (A) ingredient of this invention, whose Mw/Mn is 1.6 or less and whose number average molecular weight is 6,000 or more, it is preferred to obtain by introducing a reactive silicon group into an oxypropylene polymer.

[0029]Therefore, the oxypropylene polymer which has a functional group to be used can be obtained by the ring opening polymerization of corresponding propylene oxide. The method of using the metal catalyst of the method (b) aluminum porphyrin complex which uses alkali catalysts, such as (a) NaOH, KOH or a sodium alkoxide, and a potassium alkoxide, a composite metal, a cyanide complex, etc. as a polymerization method of propylene oxide, etc. are mentioned. an oxypropylene polymer -- (c) -- it can obtain also by the method of making it react to the compound which has two or more functional groups which can react to the end group of an oxypropylene polymer the oxypropylene polymer once obtained by polymerization.

[0030]In these methods, an oxypropylene polymer with a large molecular weight which an oxypropylene polymer with a large molecular weight was not obtained, but was further obtained by a method of (c) becomes disadvantageous, since a tendency for molecular weight distribution to spread is seen by a method by (a), and a method by (b) becomes advantageous.

[0031]Since molecular weight distribution is in a tendency which spreads as compared with a polymer before introduction when a reactive silicon group is introduced, a thing narrow as much as possible of molecular weight distribution of a polymer before introduction is preferred.

[0032]What is necessary is just to perform introduction of a reactive silicon group by a publicly known method. That is, for example, the following methods are mentioned.

[0033](1) Make hydrosilane which has a hydrolytic basis act on a resultant which made an organic compound which has an active group and an unsaturation group which show reactivity to an oxypropylene polymer which has functional groups, such as a hydroxyl group, to this functional group react to an end, and was acquired by ranking second, and hydrosilylate.

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/18

[0034](2) Make a compound which has a functional group (henceforth Y'functional group) and a reactive silicon group which show reactivity to an oxypropylene polymer which has functional groups (henceforth Y functional group), such as a hydroxyl group, an epoxy group, and an isocyanate group, to this Y functional group react to an end.

[0035]As a silicon compound which has this Y'functional group, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl trimethoxysilane, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl methyl dimethoxysilane, Amino group content Silang, such as gamma-aminopropyl triethoxysilane; gamma-mercaptopropyltrimethoxysilane, Sulfhydryl group content Silang, such as gamma-mercaptopropylmethyl dimethoxysilane; Gamma-glycidoxypolytrimethoxysilane, Epoxysilane, such as beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane; Vinyltriethoxysilane, gamma-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, vinyl type unsaturation group content Silang [such as gamma-acryloyloxypropylmethyl dimethoxysilane,] -- chlorine atom content Silang [such as gamma-chloropropyltrimethoxysilane,] -- gamma-isocyanatopropyl triethoxysilane. Isocyanate content Silang, such as gamma-isocyanate propylmethyl dimethoxysilane; although hydro-Silang, such as methyl dimethoxysilane, trimethoxysilane, and methyl diethoxysilane, is illustrated concretely and they get, it is not limited to these.

[0036]Method ** which makes a compound which has a polymer, an isocyanate group, and a reactive silicon group which have a hydroxyl group react to an end a method of (1) or among (2) in the above method is preferred from a composite ease.

[0037](A) As a number average molecular weight (Mn) of a reactive silicon group content oxypropylene polymer of an ingredient, although 6,000 or more things may be used effectively, 6,000-60,000, and a thing that has a number average molecular weight of 7,000-30,000 more preferably are preferably preferred.

[0038]In said reactive silicon group content oxypropylene polymer, a ratio (Mw/Mn) of weight average molecular weight and a number average molecular weight is 1.6 or less, and molecular weight distribution is very narrow (monodisperse nature is large). A value of Mw/Mn is 1.5 or less preferably, and is 1.4 or less still more preferably. Although it is measurable with various kinds of methods, measurement of molecular weight distribution by a gel permeation chromatography (GPC) method is usually common.

[0039]Thus, an oxypropylene polymer used by this invention, Although a number average molecular weight is large, since molecular weight distribution is narrow, a constituent containing this shows a good viscous action, even if it does not contain a plasticizer substantially, becomes the thing excellent in processability and workability, and does not show a fault based on a plasticizer.

[0040]As a bulking agent used as a (B) ingredient of this invention, it is not limited to a specific bulking agent. As the example, fumes silica, sedimentation nature silica, a silicic acid anhydride, Hydrous silicic acids and a reinforcement nature bulking agent like carbon black; Calcium carbonate, Magnesium carbonate, diatomite, calcination clay, clay, talc, titanium oxide, Bentonite, organic bentonite, ferric oxide, a zinc oxide, an active white, and hydrogenation castor oil, **** bulking agents, such as PVC and an organic filler like polyolefine; minerals balloons, such as asbestos, glass fiber and a fibrous filler like a filament, a milt balloon, a glass balloon, a saran balloon, and a phenol balloon, and an organic balloon are illustrated.

[0041]A bulking agent may be used only by one kind and may carry out two or more kind mixing use.

Although a bulking agent is not limited to a specific bulking agent as mentioned above, and what is necessary is just to choose it in accordance with the expected characteristic of a constituent, generally, it is desirable for a BET specific surface area to use at least one sort of bulking agents below 5-m²/g preferably below in 10-m²/g improvement in a dynamic characteristic, and in respect of viscosity.

[0042]Organic fillers, such as calcium carbonate from the above viewpoint, and a price and an ease of acquisition and VCM/PVC (paste) resin, and a hollow filler are preferred.

[0043]As for especially a bulking agent, it is preferred to use 1-200 copies 5-200 copies to reactive silicon group content oxypropylene polymer 100 weight section (only henceforth a "part"). As mentioned above, it is preferred that a BET specific surface area uses at least one sort of bulking agents below 10-m²/g, and when using a bulking agent together, it is more preferred that 10 % of the weight or more of bulking agents below 10 m of BET specific surface area 2/g exist in a solid-stowing agent. A BET specific surface area is the surface area computed by a BET adsorption method.

[0044]A curing catalyst used as a (C) ingredient of this invention, Not as a thing limited especially but as the example, Titanate, such as tetrabutyl titanate and tetrapropyl titanate; Dibutyltin dilaurate, Dibutyltin maleate, dibutyltin diacetate, octylic acid tin, tin carboxylate [such as naphthenic acid tin,] -- reactant [of dibutyltin oxide and phthalic ester] -- dibutyltin diacetate; -- aluminum tris acetylacetonato. Organoaluminium compounds, such as aluminumtrisethylacetate and diisopropoxy aluminum

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/18

ethylacetate; Zirconium tetra acetylacetonato, chelate compound [such as titanium tetra acetylacetonato,] — lead octylate; — a butylamine. Octyl amine, lauryl amine, dibutyl amine, monoethanolamine, Diethanolamine, triethanolamine, diethylenetriamine, Triethylenetetramine, dleylamine, cyclohexylamine, benzylamine, diethylamino propylamine, xylene diamine, triethylenediamine, guanidine, diphenylguanidine, 2,4,6-tris(dimethyl aminomethyl) phenol, morpholine, Amine compounds, such as N-methylmorpholine, 2-ethyl-4-methylimidazole, 1, and 8-diazabicyclo (5.4.0) undecene 7 (DBU), or salt [with carboxylic acid of these amine compounds, etc.]; — low-molecular-weight-polyamide resin; obtained from superfluous polyamine and polybasic acid — resultant;gamma-aminopropyl trimethoxysilane of superfluous polyamine and an epoxy compound. Publicly known silanol condensation catalysts, such as silanol condensation catalysts, such as silane coupling agent, which has amino groups, such as N-(beta-aminoethyl) aminopropyl methyl dimethoxysilane, an acid catalyst of further others, and a basis catalyst, etc. are mentioned. These catalysts may be used alone and may be used together two or more sorts.

[0045]As for the amount of these curing catalysts used, about 0.1–20 copies are preferred to 100 copies of reactive silicon group content oxypolyene polymers, and its about 1–10 copies are still more preferred. Since a cure rate will become slow and a hardening reaction will become fully difficult to advance to a reactive silicon group content oxypolyene polymer if there is too little amount of curing catalyst used, it is not desirable. On the other hand, if there is too much amount of curing catalyst used to a reactive silicon group content oxypolyene polymer, since a good hardened material will become generation of heat and foaming local at the time of hardening arise, and is hard to be obtained, it is not desirable.

[0046]It faces using a hardenability constituent of this invention, if needed An adhesive improving agent, a physical-properties regulator, a preservation stability improving agent. It is possible to add suitably various additive agents, such as an antiaging agent, an ultraviolet ray absorbent, a metal deactivator, anti-ozonant, light stabilizer, amine system radical chain inhibitor, the Lynn system peroxide decomposition agent, lubricant, paints, and a foaming agent.

[0047]An ingredient which limitation in particular does not have in preparation of a hardenability constituent of this invention, for example, was described above is blended, it kneads under ordinary temperature or heating using a mixer, a roll, a kneader, etc., or an ingredient is dissolved using a little suitable solvents, and a usual method of mixing may be adopted. 1 liquid type and a two-component compound can also be built and used by combining these ingredients suitably.

[0048]If a hardenability constituent of this invention is exposed into the atmosphere, by operation of moisture, it will form network structure in three dimensions, and will harden it to a solid which has rubber-like elasticity.

[0049]Especially a hardenability constituent of this invention is useful as elastic sealant, and can be used as seal agents, such as a building, a marine vessel, a car, and a road. Since, or help of a primer is borrowed and it may stick to substrates of a *** large area, such as glass, porcelain, wood, metal, and a resin-molding thing, it is usable also as various seal constituents and adhesion constituents of a type. It is useful also as a binder, a paint, a liquid-applied-membrane-waterproofing agent, a food packaging material, a casting rubber material, a charge of templating material, and a charge of foam.

[0050]

[Effect of the Invention]By this invention, the hardenability constituent which can cancel various faults based on a plasticizer was able to be provided.

[0051]

[Example]In order to clarify this invention further, an example is hung up over below.

[0052]401 g (0.122 Eq) of polyoxypropylene triol (Mw/Mn=1.2, viscosity of 28 poise) of the molecular weight 10,000 was taught to synthetic 11.5 l of example resisting pressure glass reaction vessels, and it was made a nitrogen atmosphere.

[0053]Decompression devolatilization was carried out, after dropping the 28% methanol solution 28.7g (0.149 Eq) of sodium methoxide and making it react from a tap funnel at 137 ** for 5 hours. It returned under a nitrogen atmosphere, and the allyl chloride 13.5g (0.177 Eq) was further arylated using the 28% methanol solution 8.4g (0.0435 Eq) and the allyl chloride 4.1g (0.0525 Eq) of sodium methoxide, after making it react for 1.5 hours, dropping and.

[0054]If decompression removal of the hexane is carried out after melting this reactant in hexane and carrying out adsorption treatment with aluminum silicate — the yellow of 311 g — transparent polymer was obtained (viscosity of 24 poise).

[0055]270 g (0.0975 Eq) of this polymer was taught to resisting pressure glass reaction vessels, and it was made a nitrogen atmosphere. It agitated for 30 minutes after adding 0.075 ml of catalyst solutions (solution

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi/eje?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/18

which melted H_2PtCl_6 and $6H_2O$ 25g in the isopropyl alcohol 500g) of chloroplatinic acid, if it devolatilizes after adding 8.67 g (0.0820 Eq) of dimethoxymethylsilane from a tap funnel and making it react at 90 ** for 4 hours — the yellow of 260 g — transparent polymer was obtained.

[0056]220 g (0.0667 Eq) of polyoxypropylene triol (Mw/Mn=1.2, viscosity of 28 poise) and 0.02 g of dilauric acid dibutyltin of the number average molecular weight 10,000 are taught to a flask with synthetic example 2 agitator, 12.6 g (0.0667 Eq) of gamma-isocyanate propylmethyl dimethoxysilane was dropped at the room temperature under a nitrogen atmosphere. It was made to react at 75 ** after the end of dropping for 1.5 hours. The reaction was terminated, after measuring an IR spectrum and checking disappearance of the NGO absorption near 2280 cm^{-1} , and generation of the C=O absorption near 1730 cm^{-1} . 213 g of water-white polymer was obtained.

[0057]Example of comparison composition 1 number average molecular weight taught the resisting pressure glass reaction vessels in which the nitrogen purge of the polyoxypropylene glycol 420g and the number average molecular weight of 3,000 was carried out in 80 g of polyoxypropylene triol of 3,000. After adding 40 g of sodium hydroxide and making it react at 60 ** for 13 hours, 12.7 g of bromo methyl chlorides were made to react at 60 ** for 10 hours. (Mw/Mn of the obtained polymer was 2.0 and viscosity was 222 poise.) It continued, the allyl chloride 15g was added, and the reaction was performed for 36 hours. After ending reaction, decompression was used and the volatile substance was removed.

[0058]Contents were taken out to the beaker and it melted in hexane. After carrying out adsorption treatment with aluminum silicate, decompression removal of the hexane was carried out.

[0059]After teaching 500 g of this polymer to the reaction vessel by which the nitrogen purge was carried out and adding 0.03 g of catalyst solutions (solution which melted H_2PtCl_6 and $6H_2O$ 25g in the isopropyl alcohol 500g) of chloroplatinic acid, 18 g of dimethoxymethylsilane was added and it was made to react at 80 ** for 4 hours. If decompression is used and a volatile substance is removed after ending reaction — light yellow — 550g of transparent polymer was obtained.

[0060]The viscosity of the polymer obtained in the synthetic examples 1 and 2 and the example 1 of comparison composition was measured at 23 ** using the Brookfield viscometer (BM type rotor No.4, 12 rpm). GPC analyzed the number average molecular weight (Mn) and molecular weight distribution (Mw/Mn) of each polymer. GPC used the tetrahydrofuran for the column filled up with polystyrene gel (made by TOSOH CORP.) as a distillate solvent, and analyzed it with the oven temperature of 40 **. The result is shown in [Table 1].

[0061]

[Table 1]

重合体	粘度 (ポイズ)	数平均分子量 (Mn)	分子重量分布 (Mw/Mn)
合成例1	30	1.3×10^4	1.2
合成例2	48	1.3×10^4	1.2
比較合成例1	230	1.2×10^4	2.1

[0062]As opposed to 100 copies of polymer obtained in Examples 1–2 and the examples 1 and 2 of comparative example 1 composition, or the example 1 of comparison composition, colloid calcium carbonate (trade name by Shiraiishi Industries "Hakuenka GCR") BET specific surface area $18\text{ m}^2/\text{g}$ 30 copy and heavy calcium carbonate (trade name by Shiraiishi Industries "HOWATON SB") BET specific surface area $2.5\text{ m}^2/\text{g}$ 90 copy, antiaging agent Four copies of two-copy titanium dioxides (trade name by Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. "R-820") are added. After often kneading with a 3 paint roll, three copies of dibutyltin dilaurate and two copies of aminosilanes (trade name by Nippon Unicar, Inc. "A-1120") were added, it kneaded uniformly, and the hardenability constituent was obtained.

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi/eje?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/18

[0063]The constituent (thing using polymer of the synthetic example 1) of Example 1 and the constituent (thing using polymer of the synthetic example 2) of Example 2 had low viscosity compared with the constituent (thing using polymer of the example 1 of comparison composition) of the comparative example 1 respectively, and were easy handling.

[0064]After creating the sheet of thickness 2mmn using these constituents, it was recuperated for 23 ** and seven days, and the sheet shaped hardened material was obtained.

[0065] On this hardened material, aqueous acrylic paint (trade name by Nippon Paint Co., Ltd. "the top of aqueosity"). Solvent system alkyd paint (trade name by Rock Paint Co., Ltd. "house paint") was applied, it was neglected for one month outside of a room, and finger touch estimated surface adhesiveness (translatability to the paint of a plasticizer), and viewing estimated the grade of dust sticking nature.

[0066]Except having used 50 copies of dioctyl phthalates (DOP) which are a plasticizer as a reference example, the sheet shaped hardened material was obtained like the example and the comparative example, and the same examination as the above was done. Each result is indicated to [Table 2].

[0067] Workability was qualitatively expressed from the height of the cobwebbing by a spatula, and viscosity, and O seal was given to a little good thing, and it gave x seal for O seal to the poor thing at the good thing.

[0068] The finger-touch method estimated adhesiveness and it gave x seal to what shows adhesiveness with the strong surface to a thing [that it is slightly adhesive in O seal to what has nothing adhesiveness] for O seal.

[069]Dust sticking nature gave x seal to that to which viewing estimates, it becomes what has nothing dust sticking about O seal, and the surface has become black with dust about O seal at the thing a little with dust sticking.

[0070]

[Table 2]

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web/cgi_eije?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/18

重合体 A 可塑剤	(部)	作業性	粘性		埃付着性	
			水性アクリル 溶剤系アルキド	水性アクリル 溶剤系アルキド	埃付着性	埃付着性
実施例 1	合成例 1 100	0	○	◎	◎	◎
実施例 2	合成例 2 100	0	◎	◎	◎	◎
比較例 1	比較合成例 1 100	0	◎ ~ ○	◎	○	○
参考例 1	合成例 1 100	50	×	×	×	×
参考例 2	合成例 2 100	50	◎	×	×	×
参考例 3	比較合成例 1 100	50	◎	×	×	×

[0071][Table 2] -- from -- unless a plasticizer is used when the large oxypropylene polymer of molecular weight distribution is used so that clearly, it becomes hyperviscosity and workability gets extremely bad. [0072]On the other hand, when an oxypropylene polymer with narrow molecular weight distribution is used, even if it does not use a plasticizer, it turns out that good workability is shown by hypoviscosity.

current did not add a plasticizer, it is quite safe to assume that good compatibility is obtained by the plasticizer. [Table 2] Since the constituent of this invention does not contain a plasticizer, it is also clear from [Table 2] that its problems (shift to the paint of a plasticizer, etc.) which arise by using a plasticizer cannot arise.

[Translation done.]